

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”**



ЛІТИНСЬКА МАРТА ІГОРІВНА

УДК: 628.161.2

**ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ ТА ГУМАТІВ З ВОДНОГО
СЕРЕДОВИЩА**

05.17.21 – Технологія водоочищення

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Астрелін Ігор Михайлович,
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського", декан хіміко-технологічного факультету

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шевчук Лілія Іванівна,
Національний університет «Львівська
політехніка», професор кафедри
технології органічних продуктів

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Мельник Людмила Олексіївна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського,
старший науковий співробітник відділу
фізики, хімії та біології води

Захист відбудеться «14» квітня 2021 р. о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий «11» березня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



I.V. Косогіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Арсеновмісні сполуки згубно діють на живі організми внаслідок своєї високої токсичності. Середня напівлетальна доза (LD_{50}) сполук арсену знаходиться в діапазоні 0,014-0,185 г/кг. Але хронічний арсенікоз зазвичай починає розвиватись за доз в тисячі разів менших за напівлетальну, діючих на організм протягом тривалого періоду часу.

Найбільшою загрозою здоров'ю людей є неорганічні арсеновмісні речовини, що надходять у людський організм разом з питною водою.

Довготривале поступання арсеновмісних сполук з питною водою може призвести до ракових захворювань крові, печінки, легень, шкіри та багатьох інших органів. Серед неканцерогенних ефектів можна відмітити генотоксичну дію та імунологічні, неврологічні й ендокринні розлади. Ось чому видалення сполук арсену є дуже важливим у процесі підготовки питної води з природних вод.

Несприятливою є й ситуація з наявністю арсеновмісних речовин і у природних водах України, особливо в районі Рахів-Тисинського глибинного поперечного розлому, де вміст арсену у артезіанських водах може сягати кількох тисяч $мкг/дм^3$, що зумовлено виходом арсеновмісних гірських порід з глибинних шарів. Також арсеновмісні природні води зустрічаються в центральних та східних регіонах України, оскільки часто супроводжують поклади кам'яного вугілля, руд заліза та кольорових металів.

Незважаючи на пильну увагу світової спільноти, в Україні дослідження видалення сполук арсену проводяться в дуже незначній мірі.

Оскільки значна частина наслідків впливу арсену на організм є незворотними, то основною медико-санітарною мірою охорони здоров'я можна назвати запобігання появи домішок сполук арсену в питній воді. Отже, існує необхідність у розробці ефективних та безпечних технологій глибокого очищення води від домішок сполук арсену.

В останні роки внаслідок Глобального потепління та нераціонального використання водних ресурсів суттєво зріс вміст природних органічних речовин у поверхневих природних водах, що часто призводить до неприємного для споживачів кольору водопровідної води та утворення шкідливих, канцерогенних та часто маючих неприємний запах побічних продуктів дезінфекції.

Варто згадати, що сполуки арсену у природних водах існують не тільки у вигляді арсенатів, арсенітів чи метильованих форм, а й здатні утворювати комплекси з гуміновими речовинами.

Отже, наукове обґрунтування та розробка способів, що дозволять високоефективно вилучати з води сполуки As(V) та As(III), в тому числі гумати, є актуальними для умов України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КХП ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР 2044п «Високоефективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей». Частина досліджень виконувалась під час стажування на базі Норвезького університету природничих наук (NMBU) в рамках проекту «HumusTek» за замовленням консалтингової компанії COWI.

Мета і задачі дослідження

Мета роботи полягала в розробці та науковому обґрунтуванні методу для ефективного видалення сполук арсену різних ступенів окиснення та гуматів з природних вод.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- синтезувати широкий спектр ферумвмісних сорбційних матеріалів (ФСМ), в тому числі за участі активованого вугілля, для вилучення сполук арсену та гуматів;
- дослідити ефективність та селективність вилучення арсеновмісних речовин з модельних водних розчинів різного іонного складу за допомогою синтезованих сорбційних матеріалів;
- встановити закономірності видалення різних сполук арсену з модельних водних розчинів;
- розробити спосіб відокремлення від води відпрацьованих ФСМ;
- провести випробування синтезованих ФСМ на природних арсеновмісних водах та встановити ефективність сорбційного вилучення сполук арсену та гуматів;
- обґрунтувати та розробити раціональний метод видалення сполук арсену різного ступеня окиснення та гуматів з природних вод, довести його економічну доцільність та екологічність.

Об'єкт дослідження – модельні арсеновмісні та гуматовмісні водні розчини різного складу, природні води, адсорбенти різного типу.

Предмет дослідження – процес синтезу ефективних сорбційних матеріалів для вилучення сполук арсену; спосіб відділення відпрацьованих сорбентів на мембрані; створення та застосування нового підходу видалення арсеновмісних речовин та гуматів з природних та стічних вод.

Методи дослідження. В експериментах використано фотоколориметрію, УФ-спектроскопію, мікроскопію, тест капілярного просочування, вимірювання ζ -потенціалу, термогравіметричні та рентгенографічні методи аналізу.

Результати вимірювань оброблено статистичними методами із застосуванням програмного забезпечення персональних комп'ютерів.

Наукова новизна одержаних результатів

Визначено, що використання комбінації «дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид/мембрана» дозволяє вилучати сполуки арсену з модельних та підземних вод до санітарних вимог за вихідних концентрацій арсену 500-16733 мкг/дм³ та відділяти відпрацьований дрібнодисперсний ферумвмісний сорбент від води і захищає мембрани від засмічування.

Вперше виявлено закономірності впливу іонів (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+}) на сорбційне вилучення сполук арсену ферумвмісними матеріалами. Встановлено що сульфати та гідрокарбонати погіршують видалення арсенат-іонів на 4-25% та 18-47% відповідно для всіх досліджених ферумвмісних сорбційних матеріалів, в той час як хлориди на 2-11% підвищують ступінь вилучення у випадку оксидних та гідроксидних матеріалів.

Вперше встановлено раціональні умови одержання фазових композицій ферумвмісних сорбентів Fe_2O_3 , FeOOH і аморфної гідроксидної фази в залежності від методу синтезу, типу осаджувача та режиму термообробки. Визначено, що використання методу гомогенного осадження з FeCl_3 в якості сировини дозволяє одержати дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид;

Встановлено раціональні параметри (доза сорбенту, тривалість стадії змішування, розмір пор мембрани) видалення гуматів ферумом(III) оксигідроксидом (FeOOH).

Практичне значення одержаних результатів

Розроблено спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду феруму(III), що є швидшим та економічнішим, ніж вже існуючі за рахунок скорочення стадії термообробки та використання іншої сировини, що підтверджено патентом України на корисну модель.

Запроваджено лабораторні роботи у навчальний процес в рамках дисциплін «Технологія та обладнання підготовки питної та технічної води», «Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин», «Теоретичні основи хімії та технології води» та «Технологія та обладнання очищення стічних вод», які підтверджені відповідними актами впровадження.

Запропонована технологія вилучення сполук арсену з водних середовищ, що базується на використанні суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду, дозволяє очищати арсеновмісні води різного складу та може використовуватись для видалення арсену з вод різного генезису. Ефективність дослідного зразка (суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду) у очищенні арсеновмісних модельних стічних вод з вихідним вмістом арсену 500-1000 мкг/дм³ підтверджено відповідним актом випробувань дослідного зразка.

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні мети і визначенні завдань роботи, аналізі наукових та патентно-інформаційних літературних джерел за темою дисертації, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, обробці та узагальненні їхніх результатів, в тому числі при підготовці публікацій відповідно до теми роботи. Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником д.т.н., професором Астреліним І.М. та науковими консультантами к.х.н., доцентом Донцовою Т.А. і к.т.н., доцентом Толстопаловою Н.М. Дослідження зразків ферумімісних сорбційних матеріалів методом рентгенівської дифрактометрії виконано спільно з співробітниками інженерно-фізичного факультету КПП ім. Ігоря Сікорського. Частину адсорбційних досліджень проведено за участі студентів Тихонюк Ю.О., Петрус Н.В., Антонюка Р.І. та Гусак А.В.

Апробація результатів дисертації

Основні результати роботи доповідались та обговорювались на XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2015 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015 р.), III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2015 р.), VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2016 р.), XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2016 р.), IWA Specialist Conference. Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges (м. Осло, Норвегія, 2016 р.), Науковій конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ, Україна, 2016 р.), VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2017 р.), 5th International Water Forum «Water Resources and Climate» (м. Мінськ, Республіка Білорусь, 2017 р.), V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2017 р.), III Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies» (м. Київ, Україна, 2017 р.), VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2018 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення» (м. Київ, Україна, 2018 р.), II Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, Україна, 2018 р.), Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития» (м. Душанбе, Таджикистан, 2018 р.), 2nd International conference of innovations in natural science and engineering (м. Київ, Україна,

2018р.), IV міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (м. Шостка, Україна, 2018 р.), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (м. Мінськ, Білорусія, 2019 р.), II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current Chemical Problems» (м. Вінниця, Україна, 2019 р.), Сьомій міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019» (м. Київ, Україна, 2019 р.), Вісімнадцятій міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 2019 р.), VI International Scientific and Technical Conference «Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects» (м. Київ, Україна, 2019 р.), Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies (м. Коломбо, Шрі-Ланка, 2019 р.), VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2020 р.), XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2020 р.) тощо.

Перелік публікацій за темою дисертації

За темою досліджень опубліковано 42 наукові праці, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР, та фахових виданнях України категорії «А»), 2 патента України на корисну модель, 32 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг 213 сторінок, у тому числі 37 таблиць, 60 ілюстрацій та 12 додатків. Список використаних джерел включає 89 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проведення досліджень за темою дисертаційної роботи та її доцільність, сформульовано мету та основні задачі роботи, описано об'єкт і предмет досліджень, показано наукову новизну, теоретичне значення та практичну цінність одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено докладному опису характеристик та географічному поширенню сполук арсену, присутніх в природних водах України та світу. Крім того в цьому розділі широко висвітлюються різноманітні методи видалення арсеновмісних речовин з водного середовища та робиться

висновок, що найбільш перспективним є комбінований метод сорбція/мембранна фільтрація.

У **другому розділі** наводиться детальний опис об'єктів та методів досліджень. Зокрема в ньому присутні описи різних методів визначення концентрації сполук арсену, методики окиснення та модифікування активованого вугілля, синтезу залізовмісних порошкових та суспензійних дрібнодисперсних адсорбентів. Особлива увага приділена методикам проведення багаточисельних сорбційних експериментів в різних умовах. Детально описано методи стерео, світлової та електронної мікроскопії, які використовувались для проведення дослідів в Норвезькому університеті природничих наук, а також дериватографії, рентгенівського дифракційного аналізу, тесту капілярного просочування тощо.

У **третьому розділі** наведені результати теоретичного обґрунтування вибору сорбційних матеріалів. Для цього були порівняні арсенати металів, як такі, що утворюють нерозчинні сполуки: ферум (III) арсенат, алюміній арсенат, манган арсенат та кальцій арсенат. Для порівняння за розробленою на кафедрі ТНР, В та ЗХТ методикою було розраховано розчинності цих арсенатів за різних рН, які представлено на Рис. 1.

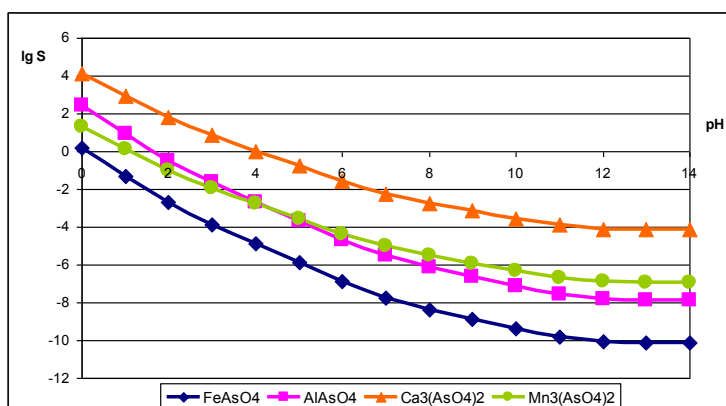


Рис. 1 Вплив рН на розчинність деяких арсенатів.

середовище (до рН близько 9), а для арсенатів мангану та кальцію розчинність значно перевищує максимально допустимий вміст арсену в питній воді.

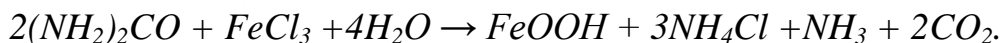
На основі розрахунків зроблено висновок, що з ряду досліджених в широкому діапазоні рН арсенатів, а саме феруму, мангану, алюмінію та кальцію, видалення сполук арсену з водного середовища доцільно здійснювати ферумвмісними реагентами за високих значень рН.

У **четвертому розділі** присвячена увага експериментальному обґрунтуванню вибору сорбційних матеріалів, а саме розглянуто ефективність різних алюміній- та ферумвмісних матеріалів щодо видалення сполук арсену з водних розчинів. Аналіз результатів показав, що сполуки алюмінію недоцільно використовувати для деарсенізації внаслідок їх низької сорбційної

У випадку арсенату феруму(III) розчинність FeAsO_4 стає більшою за ГДК арсену у питній воді тільки за рН 6 та нижче, до того ж згідно розрахунку цей арсенат виявився найменш розчинним на всьому діапазоні рН серед чотирьох розглянутих (Рис. 1).

Для арсенату алюмінію межа перевищення розчинністю ГДК зсувається в лужне

ефективності, а температура термообробки одержаних методом гетерогенного осадження (в якості осаджувача використано розчин аміаку) ферумвмісних сорбційних матеріалів значною мірою впливає на сорбцію сполук арсену. Найвищий же ступінь видалення арсену демонструє ферум(III) оксигідроксид, осаджений з розчину FeCl_3 за рахунок термічного гідролізу карбаміду (методом гомогенного осадження):



У п'ятому розділі наведена інформація про вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенат-іонів на порошкових ферумвмісних сорбційних матеріалах. Як конкуруючі аніони розглядались хлориди, сульфати, гідрокарбонати, а заважаючі катіони – натрій та кальцій. В результаті експериментів показано, що сульфати та гідрокарбонати суттєво погіршують видалення арсенат-іонів для всіх досліджених ферумвмісних сорбційних матеріалів, в той час як хлориди трохи підвищують сорбцію.

Вплив сульфатів та хлоридів практично не залежить від рН, тоді як вплив присутніх гідрокарбонат-іонів в дуже значній мірі залежить від рН середовища, що пояснюється процесами переходу гідрокарбонат-іонів у карбонат-іони у розчині та можливим утворенням ферумвмісних карбонатних сполук (Таблиця 1).

Таблиця 1

Вплив рН на адсорбцію арсенату на FeOOH у присутності аніонів

Параметр	Хлориди			Сульфати			Гідрокарбонати		
рН вихідної води	6,0	7,0	8,0	6,0	7,0	8,0	6,0	7,0	8,0
рН після сорбції	6,1	6,5	6,8	6,0	6,4	6,7	6,9	7,4	8,3
Ступінь видалення As(V) , %	74	76	77	56	56	56	41	19	10

Отже, хоча високі концентрації сульфатів та гідрокарбонатів є небажаними в воді, що очищується від сполук арсену за допомогою ферумвмісних адсорбентів, але негативний вплив цих іонів може бути нівельовано підвищенням дози сорбенту.

Присутність CaCl_2 має позитивний (у випадку оксидного та гідроксидного сорбентів) та слабо-негативний (у випадку ферум(III) оксигідроксиду) вплив на ефективність адсорбції арсенат-іонів.

Запропоновано можливі механізми впливу сполук кальцію на адсорбцію арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах. Порівнюючи вплив іонів кальцію та натрію, можна побачити схожу тенденцію у випадку сорбційних матеріалів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і FeOOH . Вірогідно, що іони кальцію на початковому етапі здійснюють менш негативний вплив на ступінь вилучення, ніж іони натрію. Це може пояснюватись можливим утворенням малорозчинного кальцій арсенату. Але у подальшому (після 30 хвилин сорбції) ця закономірність зазнає змін й іони кальцію демонструють більш негативний ефект, порівняно з іонами

натрію. Погіршення може бути результатом розчинення утвореного кальцій арсенату, через зменшення вмісту арсенат-іонів у розчині внаслідок сорбції.

Згідно розрахункових даних, ферум(III) арсенат є значно менш розчинним, ніж кальцій арсенат. Тому для підтримання рівноваги відбувається розчинення саме кальцій арсенату. У випадку гідроксидного сорбційного матеріалу іони кальцію збільшують ступінь вилучення приблизно на 12% відносно іонів натрію, що можливо пов'язано з утворенням малорозчинного кальцій арсенату. Іншим поясненням є ймовірне блокування поверхні зерна сорбенту утвореним кальцій арсенатом.

Також в цьому розділі встановлено, що процес адсорбції арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах відповідає псевдо-другому порядку, що підтверджує перебіг хемосорбції (Рис. 2).

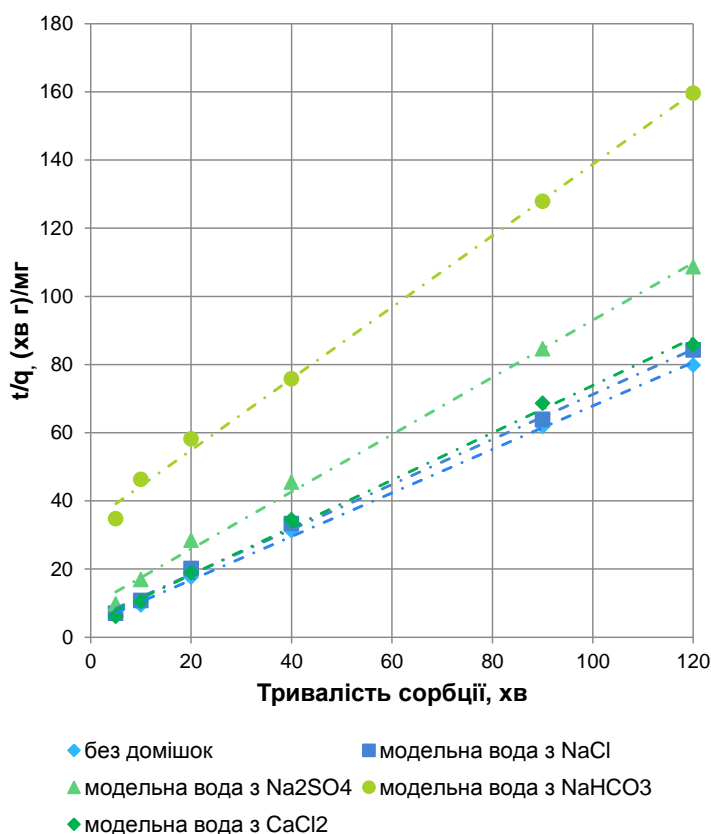


Рис. 2 Лінеаризовані залежності псевдо-другого порядку для FeOОН.

лінеаризованого рівняння псевдо-другого порядку, оскільки коефіцієнт біля змінної відповідає $1/q_e$, а вільний член рівняння дорівнює $1/(k \cdot q_e^2)$.

Оскільки у цьому випадку обраховані експериментальні дані дійсно з високою точністю (коефіцієнти детермінації близькі до 1) (Таблиця 2) співпадають з проведеними прямими, то це підтверджує псевдо-другий порядок реакції адсорбції арсенат іонів на ферум(III) оксигідроксиді.

Для всіх трьох перевірених сорбційних матеріалів (оксидний, гідроксидний та оксигідроксидний сорбенти) у випадках всіх досліджених

Для псевдо-другого порядку характерним є наступне рівняння:

$$\frac{dq}{d\tau} = k \cdot (q_e - q)^2,$$

де k – константа швидкості;

q_e – рівноважна питома адсорбція;

q – питома адсорбція в момент часу;

τ – тривалість адсорбції.

Існує лінеаризована форма цього рівняння, в якій приймається, що питома адсорбція в початковий момент часу дорівнює нулю:

$$\frac{\tau}{q} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}.$$

Лінеаризований графік будується в координатах τ/q та τ .

Константа швидкості (k) та рівноважна питома адсорбція (q_e) знаходяться за допомогою

модельних вод спостерігається відповідність адсорбції арсенат-іонів псевдо-другому порядку.

Таблиця 2

Константи швидкості та коефіцієнти детермінації для FeOОН

Модельна вода	Константа швидкості k , г/(мг·хв)	Коефіцієнт детермінації R^2
Без сторонніх домішок	0,101	0,999
3 NaCl	0,083	0,998
3 Na ₂ SO ₄	0,077	0,996
3 NaHCO ₃	0,032	0,997
3 CaCl ₂	0,108	0,997

Розраховані константи швидкості для оксигідроксидного сорбційного матеріалу змінюються у ряді $k_{\text{(без сторонніх домішок)}} > k_{\text{NaCl}} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$, що відповідає положенню кривих видалення арсенат-іонів на графіку. Для аморфного гідроксидного ($k_{\text{NaCl}} > k_{\text{(без сторонніх домішок)}} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$) та оксидного сорбенту ($k_{\text{NaCl}} > k_{\text{(без сторонніх домішок)}} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$) ряди констант швидкості адсорбції арсенату теж загалом відповідають положенню кривих на графіках.

У **шостому розділі** з використанням цілого ряду сучасних фізико-хімічних методів дослідження (стерео, світлової та електронної мікроскопії, рентгенівського дифракційного аналізу, CST-тесту, EDX, дериватографії, вимірювання дзета-потенціалу, сорбційних експериментів тощо) розглянуто доцільність використання вугільних та суспензійних ферумвмісних сорбційних матеріалів для поглинання арсенат-іонів та гуматів. За результатами проведених експериментальних досліджень було встановлено доцільність використання матеріалів у вигляді суспензій в противагу зернистим композитним (на основі активованих вуглів) та порошковим зразкам.

Всі модифіковані ферум(III) оксигідроксидом активовані вуглі (БАУ, КАУ, Filtrasorb F300 та Filtrasorb F400) показали схожу ефективність по відношенню до арсенат-іонів (вихідна концентрація арсену 500 мкг/дм³), з незначним переважанням зразка на основі БАУ, в результаті чого саме БАУ було обрано для подальших досліджень.

Було попередньо додатково активовано вугілля марки БАУ перекисом водню та розчином калію перманганату та на основі активованих зразків синтезовано ферумвмісні сорбційні матеріали шляхом модифікації активованих вуглів ферум(III) оксигідроксидом. Як видно з Рис. 3, найбільш ефективним виявився зразок композиту на основі попередньо активованого розчином калію перманганату вугілля. Але додаткова активація в дуже незначній мірі впливає

на ефективність синтезованих ферумвмісних сорбційних матеріалів відносно сполук As(V), тобто не є раціональним здійснювати додаткову обробку зразків активованого вугілля перед осадженням на них ферум(III) оксигідроксиду.

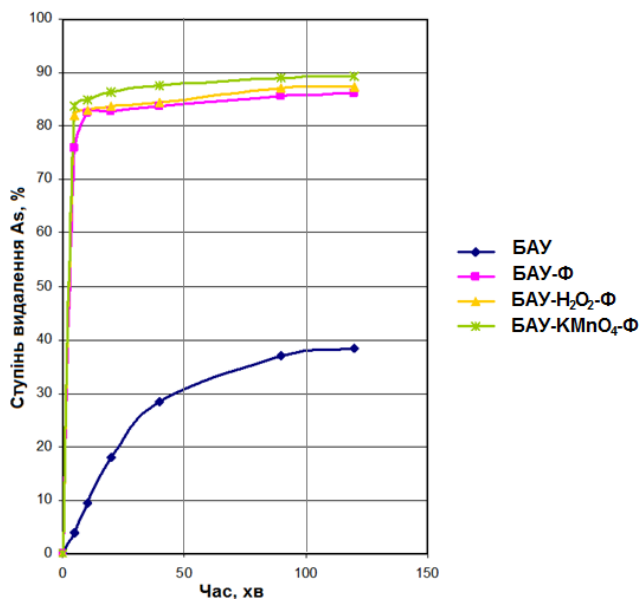


Рис. 3 Дослідження впливу додаткової активації вуглів.

у вигляді дрібнодисперсного порошку необхідною є стадія розмелювання. Але в результаті механічного подрібнення утворюються частинки з гострими кутами, що можуть пошкоджувати поверхню мембрани. Тобто, механічне подрібнення є небажаним, а отже, і сама стадія висушування теж.

Тому дрібнодисперсний сорбент повинен синтезуватись, зберігатись та застосовуватись у вигляді суспензії. Оскільки у випадку гетерогенного осадження адсорбентів утворюються великі аморфні агрегати, що через заблокування поверхні мембрани здатні викликати складнощі при їх відділенні, більш перспективними здаються ті методи синтезу, що дозволяють одержати кристалічну фазу без висушування та прожарювання, а саме гідротермальний метод (сорбційні матеріали серії SFN) та метод гомогенного осадження (сорбенти серії SFU).

При дослідженні ефективності вилучення арсену було додатково проаналізовано сорбційну активність сорбентів серії SFN, одержаних гідротермальним методом, по відношенню до гуматів, оскільки останні дуже часто є домішками природних вод. Всі сорбенти серії SFN здатні ефективно видаляти гумати, знижуючи за 5 годин адсорбції колірність води з приблизно 60 градусів до нормативних 20. Але вода з колірністю 20 градусів має легкий жовтуватий відтінок, що може негативно сприйматись споживачем, то було прийнято за мету очищати воду до 5 градусів залишкової колірності, через практично непомітну забарвленість такої води. Деякі зразки в розглянутому діапазоні доз (до 120 мг/дм³) не змогли достатньо ефективно видалити гумати для досягнення

Оскільки ФСМ на основі активованого вугілля показали меншу ефективність, ніж порошкові ферум(III) оксид, ферум(III) оксигідроксид та аморфний гідроксид, то доцільним є використання сполук феруму не у вигляді компонента композитних зернистих ФСМ, а як окремої дрібнодисперсної фази, що можна відокремлювати від води за допомогою мікрофільтраційних мембран.

При висушуванні відбувається злипання синтезованих частинок, таким чином, для використання у

межі в 5 градусів колірності, а найбільш перспективними можна назвати наступні: рН осадження 7, тривалість термообробки 16 годин та температура термообробки 110 °С (потрібна доза – 85 мг/дм³); та зразки з рН осадження 7, тривалістю термообробки 24 години та температурами термообробки 70, 90 та 110 °С (потрібна доза - 95 мг/дм³).

У контексті видалення арсенат-іонів (вихідний вміст арсену 500 мкг/дм³, доза сорбентів – 110 мг/дм³) найбільш перспективним виглядають два зразки: SFN (16/110/7) та SFN (24/110/7) (з рН осадження 7, температурою термообробки 110 °С та тривалістю термообробки 16 та 24 години). Так як тільки ці два зразки за 30 хв адсорбції очистили воду до номативного значення за арсеном. Ці ж зразки є продемонстрували одні з найкращих результатів у видаленні гуматів. Але використання SFN (16/110/7) є доцільнішим згідно інших експериментів (тест капілярного просочування, видалення гуматів тощо).

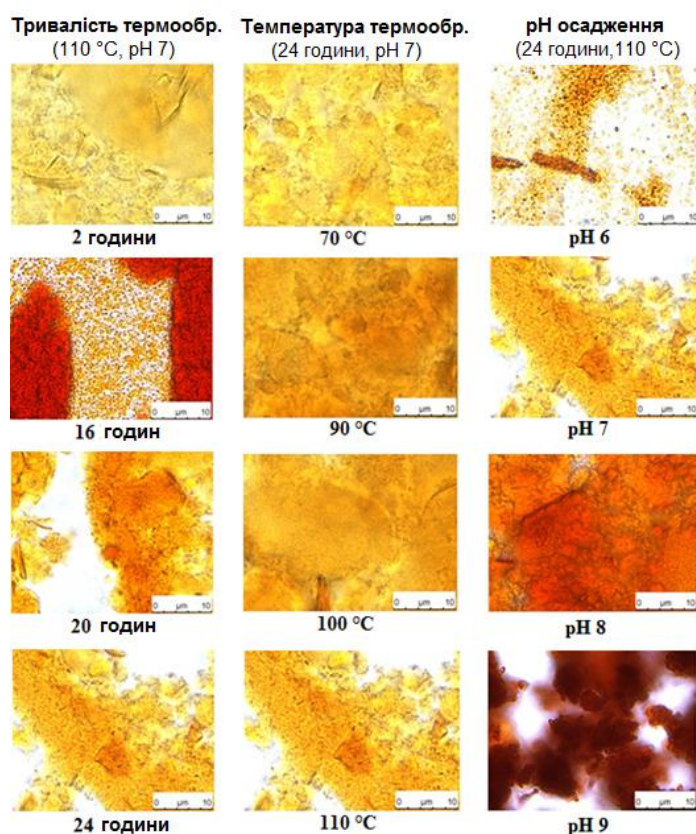


Рис. 4 Світлова мікроскопія сорбційних матеріалів серії SFN.

Співвідношення карбаміду та феруму(III) хлориду в значній мірі впливає на розміри утворених частинок та, можливо, і на синтезовану фазу, так як зразок зі співвідношенням 15 (SFU (15/30)) має коричневий колір, характерний для аморфної гідроксидної фази. В свою чергу зразок зі співвідношенням 5 (SFU (5/30)) є дуже дрібнодисперсним (частинки менше 1 мкм), що є небажаним для мікрофільтрційних мембран.

За низьких температур або малої тривалості термообробки при гідротермальному синтезі (сорбенти серії SFN) утворюються аморфні агрегати різних форм та розмірів (Рис. 4), що є небажаним для сорбційно-мембранного методу очищення, оскільки аморфні агрегати легко деформуються та заліплюють поверхню мембрани, перешкоджаючи руху води.

Іншим способом, що дозволяє отримати кристалічні частинки без проходження стадій висушування та прожарювання, є гомогенне осадження. У випадку ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU для синтезу було використано здатність карбаміду у розчині при нагріванні гідролізувати з утворенням аміаку.

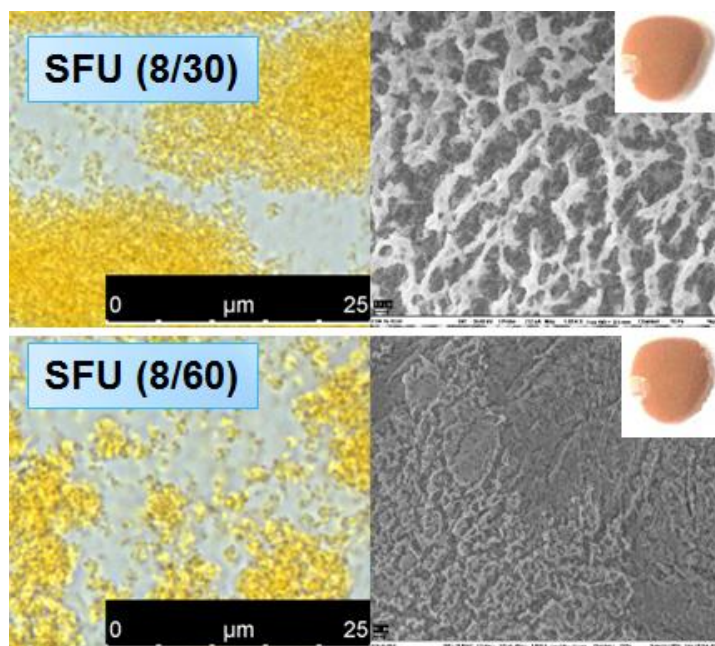


Рис. 5 Світлова та ESEM мікроскопії зразків SFU (8/30) та SFU (8/60).

Суттєвою відмінністю сорбентів серії SFU, одержаних гомогенним осадженням, від сорбентів серії SFN, отриманих гідротермальним методом, є те, що для них характерними є частинки сферичної форми і майже однакових розмірів (Рис. 5), що зручно для використання у сорбційно-мембранному методі очищення. Як видно з Рис. 5, SFU (8/30) та SFU (8/60) демонструють рівномірну структуру (дрібні частинки розміром близько 0,5-2 мкм) гірчичного кольору, а при збільшенні тривалості

термообробки досягається лише незначне укрупнення частинок суспензійного сорбенту. Така однорідність утворених частинок пояснюється тим, що у випадку гомогенного осадження частинки повільно формуються з розчину зрівномірною концентрацією осаджувача та не зазнають більше ніяких деструктивних процедур.

Для встановлення здатності матеріалу утримувати воду було проведено тест капілярного просочування (Таблиця 3).

Таблиця 3

Результати теста капілярного просочування для сорбентів серії SFU

Зразок	CST, с
SFU (15/30)	98,4
SFU (10/30)	93,9
SFU (8/30)	63,7
SFU (10/15)	97,5
SFU (10/60)	88,2
SFU (8/60)	61,3

Тобто, для сорбційно-мембранного методу очищення доцільним є вибір зразків з мінімальним часом утримування вологи. Згідно тесту капілярного просочування, найбільш перспективними є сорбенти SFU (8/30) та SFU (8/60), які відрізняються лише тривалістю термообробки, тобто 30 чи 60 хвилин. Так як вони демонструють майже однаковий результат (63,7 та 61,3 с), то задля зменшення собівартості сорбційного матеріалу доцільно обрати термообробку лише 30 хв. Варто згадати, що для сорбційних матеріалів серії SFN

характерними є значно вищі значення часу капілярного просочування та для більшості зразків цей показник вищий за 100 с.

Для перевірки ефективності ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU по відношенню до арсенатів та арсенітів було здійснено ряд сорбційних дослідів для модельних вод з різним вмістом арсену (500, 2000, 4000, 10000, 12000 та 15000 мкг/дм³). Доза сорбенту становила 50 мг/дм³. Всі зразки серії SFU демонструють схожі сорбційні властивості по відношенню до арсенат- та арсеніт-іонів (Рис. 6 та Рис. 7).

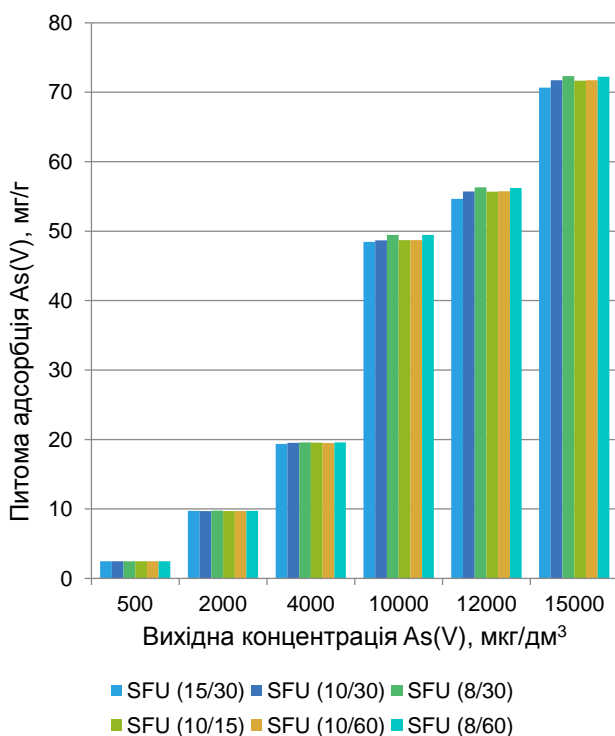


Рис. 6 Адсорбція арсенат-іонів сорбентами серії SFU.

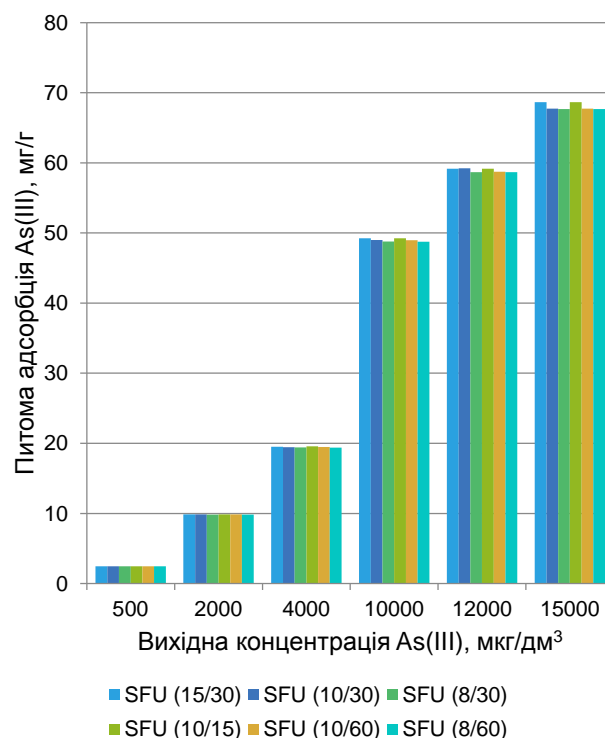


Рис. 7 Адсорбція арсеніту сорбентами серії SFU.

Оскільки крім арсенатів, арсенітів чи гумінових комплексів арсен ще може бути присутнім у воді у вигляді арсено-ароматичних сполук переважно штучного походження, то було досліджено і сорбційну активність зразка SFU (8/30) відносно $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (Рис. 8). Як видно з рисунків, у випадку всіх досліджених арсеновмісних забрудників (арсенат, арсеніт, $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$) суспензійний сорбент SFU (8/30) демонструє високу ефективність.

Для вибору найбільш ефективного та відповідного вимогам сорбційно-мембранної технології сорбенту необхідно порівняти найкращих представників серій SFU та SFN, оскільки, внаслідок різних методів та умов синтезу ці ферумвмісні сорбційні матеріали мають суттєві відмінності у морфології, складі, здатності утримувати воду та адсорбційній активності (Рис. 9).

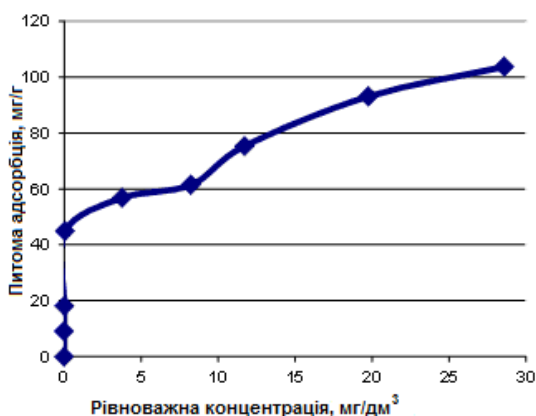


Рис. 8 Ізотерма сорбції $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ на зразку SFU (8/30).

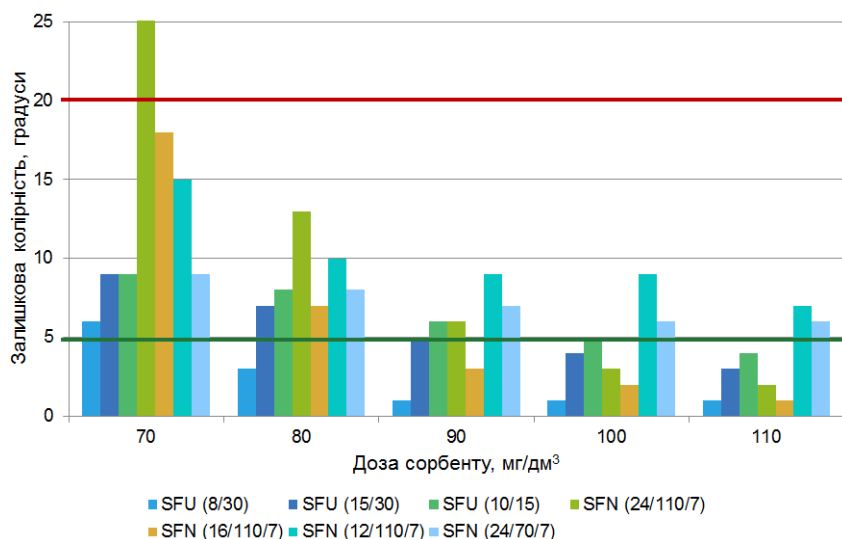


Рис. 9 Видалення гуматів з модельних вод сорбентами серій SFU та SFN.

Порівнюючи найефективніші зразки серій SFU та SFN, можна зробити висновок, що SFU (8/30) демонструє найкращу сорбційну ефективність щодо гуматів, вже за дози сорбенту 80 мг/дм³ видаляючи 95,6% гуматів та очищаючи воду до залишкової колірності 3 градуси, що задовольняє не тільки нормативні вимоги України та країн ЄС, а дозволяє отримати воду з візуально непомітним забарвленням, що є суттєвою перевагою з точки зору споживачів.

Можна припустити, що висока сорбційна ефективність сорбентів серії SFU при видаленні гуматів пояснюється складом сорбенту, оскільки основним компонентом SFU (8/30) виступає $FeOOH$, який практично не зустрічається в сорбентах серії SFN, тому цей адсорбент видаляє гумати краще, ніж Fe_2O_3 та аморфні гідратовані адсорбенти.

Також варто згадати, що зразок SFU (8/30) демонструє суттєво коротший середній час капілярного просочування (63,7 с), ніж SFN (24/110/7) (260,2 с), SFN (16/110/7) (193,6 с) чи SFN (12/110/7) (121,5 с). Таким чином, суспензійний сорбент SFU (8/30) є перспективніший для комбінованих адсорбційно-мембранних систем, ніж зразки серії SFN.

Простим і ефективним способом відділення дрібнодисперсних адсорбентів від води є використання мікрофільтраційної мембрани. Частинки сорбентів не тільки здатні ефективно адсорбовувати сполуки арсену та гумати, а й показали здатність захищати мікрофільтраційну мембрану від колоїдного фоулінгу.

Для перевірки цієї властивості крізь мембрану пропускався сильно розведений розчин крохмалю (0,00015%), який на поверхні мембрани швидко формував плівку, що майже не видалялась зворотніми промивками. Розчин крохмалю був обраний для експериментів по фоулінгу завдяки легкому виявленню та здатності утворювати гелевий шар на поверхні мікрофільтраційної мембрани при пропусканні крізь неї.

Було досліджено три різні режими, а саме: 1) використання мембрани без адсорбенту; 2) використання мембрани з нанесеним шаром адсорбенту та 3) фільтрація суміші води та адсорбенту крізь мембрану (Рис. 10, Таблиця 4).

На Рис. 10(1) показана принципова модель фільтрації води з високим вмістом високомолекулярних органічних домішок крізь мікрофільтраційну або ультрафільтраційну мембрану. На Рис. 10(2) описана фільтрація крізь мембрану з попередньо нанесеним шаром дрібнодисперсного сорбенту, а на Рис. 10(3) наведено принципову модель фільтрування суміші адсорбент-вода крізь мембрану.

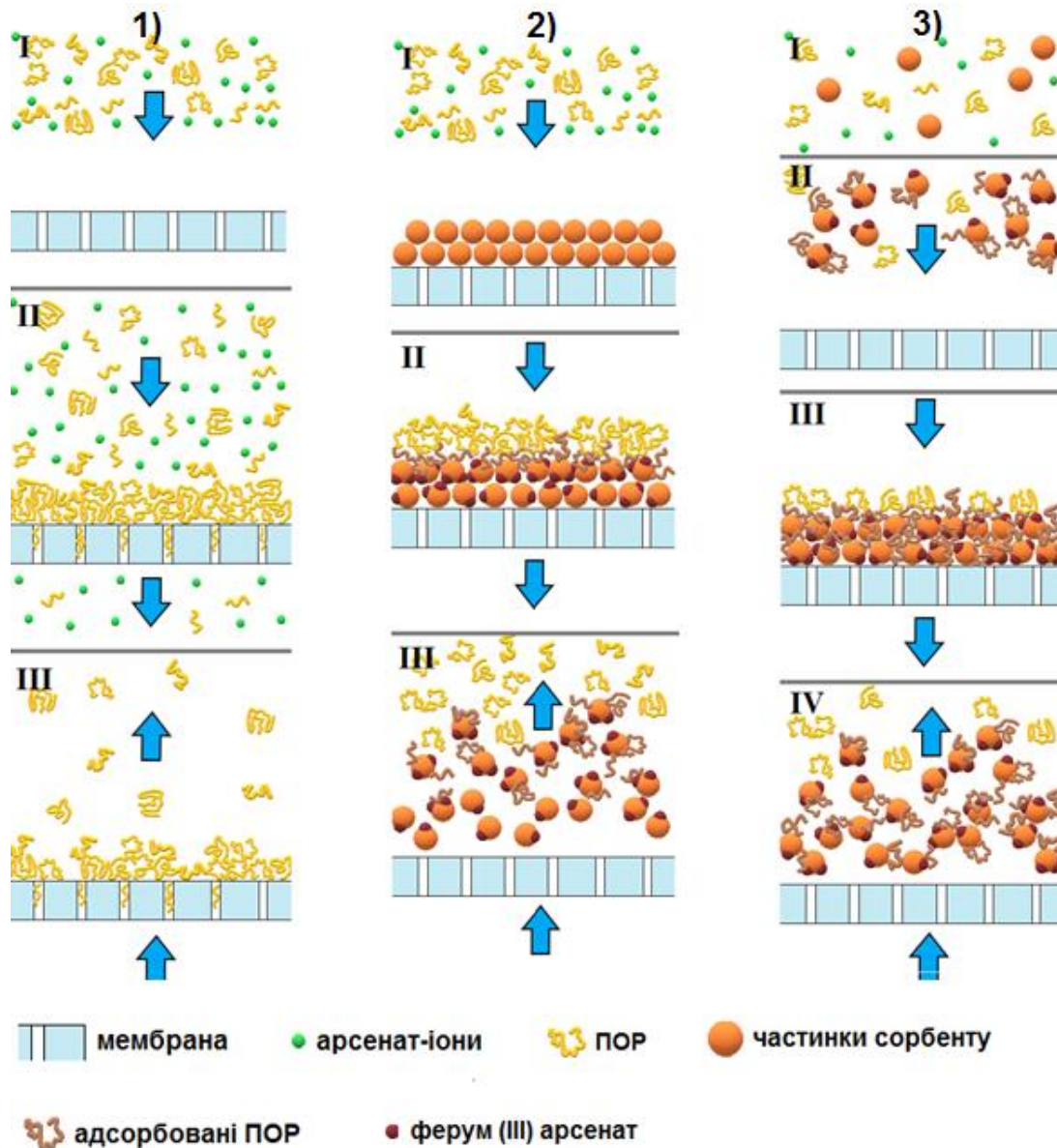


Рис. 10 Принципові моделі трьох різних режимів очищення.

У першому випадку (без використання сорбенту) швидкість фільтрації різко зменшилася під час мембранної фільтрації внаслідок утворення стійкого шару гелю на поверхні мембрани, що перешкоджав проходженню води. У цьому випадку зворотна промивка не дала значного ефекту, оскільки крохмаль приставав до поверхні мембрани. А використання сорбенту SFU (8/30)

дозволило повністю відновити пропускну властивість мембрани після зворотної промивки, яка слугувала для видалення з мембрани шару сорбенту. Протягом 10 циклів не спостерігалось погіршення швидкості фільтрації після помивки порівняно з вихідною. Причому спосіб з попереднім змішуванням суспензії сорбенту з водою в плані продуктивності фільтрації показав кращі результати, ніж спосіб з попереднім нанесенням захисного шару сорбенту на мембрану.

Таблиця 4

Вплив сорбенту SFU (8/30) на захист мембрани від колоїдного фоулінгу

Параметр	1) Без сорбенту	2) Мембрана з нанесеним сорбентом	3) Змішаний процес
Початкова швидкість, м/год	0,517	0,736	1,302
Час зменшення швидкості вдвічі, хв	0,43	2,5	3,0
Ефективність зворотної промивки	4,67%	Повне відновлення	Повне відновлення

В Україні підземні води з найбільшим вмістом арсену знаходяться в районі Рахів-Тисинського глибинного поперечного розлому, що зумовлено виходом арсеновмісних гірських порід з глибинних шарів. Було досліджено два зразки, відібраних поблизу с. Кваси Закарпатської області (Таблиця 5).

Таблиця 5

Перевірка сорбенту SFU (8/30) на арсеновмісних природних водах

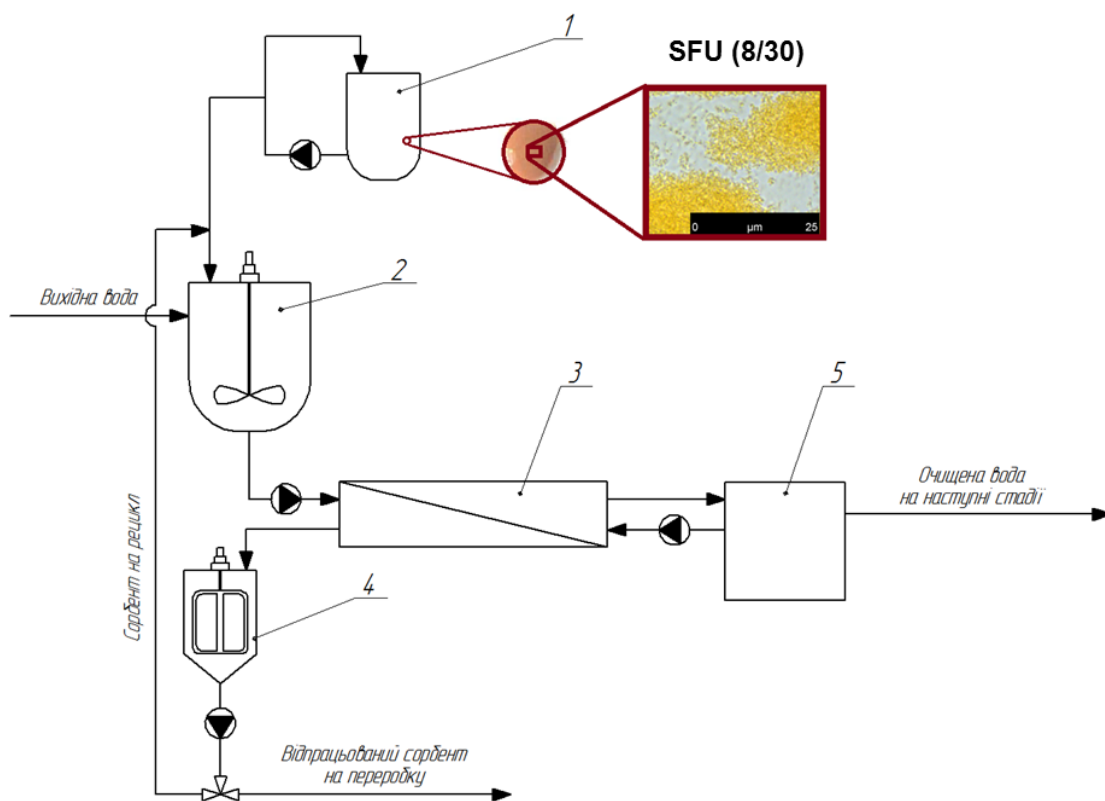
Зразок води №1		
Доза, мг/дм ³	C _{As} , мкг/дм ³	pH
Вихідна вода	16733	6,46
50	3133	7,70
110	1067	8,15
200	<5	8,42
Зразок води №2		
Доза, мг/дм ³	C _{As} , мкг/дм ³	pH
Вихідна вода	13263	6,02
50	2825	7,16
110	803	7,65
200	<5	8,03

Незважаючи на дуже високий вміст арсену у вихідних водах (16733 та 13263 мкг/дм³), що більше ніж в 1673 та 1326 рази, відповідно, перевищує ГДК

по вмісту арсену у питній воді, доза 200 мг/дм³ сорбенту SFU (8/30) дозволила очистити воду до безпечної якості.

Також було перевірено сорбент SFU (8/30) на Дніпровській воді (відібраної у м. Києві в районі ст. м. «Гідропарк»), яка виступила прикладом високозабарвленої природної води, що містить фосфати. Фосфати було видалено практично повністю та суттєво знижено вміст жовтозабарвлених сполук (A/A_0 за 450 нм становило 0,379), але в значно меншій мірі видалено сполуки, що мають в своїй будові ароматичне кільце (A/A_0 за 254 нм – 0,721). Також з підвищенням дози ростуть лужність та рН, що можна пояснити вивільненням гідроксид-іонів у розчин, внаслідок заміни ОН-груп адсорбенту іншими аніонами.

На підставі проведених досліджень запропоновано принципову схему очищення, в якій реалізовано новий підхід до видалення відпрацьованих сорбційних матеріалів (Рис 11).



- 1 – бак для зберігання суспензії сорбенту; 2 – апарат для змішування суспензії з водою; 3 – мікрофільтраційні мембрани; 4 – бак для суспензії зі зворотної промивки мембрани; 5 – резервуар очищеної води.

Рис. 11 Принципова схема очищення.

В лабораторних умовах використовувались скловолоконні (з розміром пор 1 мкм) та ацетат целюлозні (з розміром пор 0,45 мкм) мембранні фільтри. В промислових масштабах доцільним є використання керамічних пластинчатих чи полімерних пусто волоконних мембранних елементів з розмірами пор 0,5-

1,0 мкм, оскільки елементи рулонного типу можуть засмічуватись суспензією сорбенту внаслідок невеликих розмірів каналів.

У цьому розділі наведено еколого-економічне обґрунтування доцільності комбінованого методу очищення забруднених сполуками арсену природних та стічних вод з урахуванням утилізації арсеновмісних відходів. Зокрема показано, що арсеновмісні відходи водоочищення можна утилізувати у вигляді підфарбовуючих добавок бетонних виробів, у виробництві цементу як джерело феруму для утворення феритної фази, у складі бетону для цементування старих відпрацьованих шахт з метою запобігання просідання та провалювання ґрунту, як компонент захисного покриття у суднобудуванні, переробляти у арсенат або елементний арсен та коагулянт для очищення промислових стоків. В той же час доведено, що впровадження комбінованого сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення дозволяє запобігти значних екологічних збитків внаслідок скидання арсеновмісного зворотноосмотичного концентрату у каналізаційну систему.

ВИСНОВКИ

1. В результаті критичного літературного огляду показано, що арсеновмісні сполуки є найнебезпечнішими неорганічними поліюантами, які широко присутні у природних водах та здатні утворювати комплекси з природними органічними сполуками, наприклад гуматами. Аналіз методів видалення арсеновмісних речовин з водного середовища виявив, що найбільш ефективними є сорбційні методи, де ферумвмісті сорбційні матеріали є найбільш перспективними.

2. При проведенні порівняння фізико-хімічних характеристик сорбційних ферумвмісних матеріалів, одержаних різними методами, виявлено, що при використанні методу гетерогенного осадження на характеристики сорбційних матеріалів істотним чином впливає тип осаджувача та умови термообробки, які приводять до отримання різних фазових композицій ферумвмісних сорбентів, а саме Fe_2O_3 , FeOOH та аморфної гідроксидної фази. Метод гомогенного осадження дозволяє отримати дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид, суспензія якого є стабільною впродовж тривалого часу. Встановлено, що дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид проявляє набагато кращі сорбційні властивості, які є у приблизно 5 разів більші, аніж у сорбційних ферумвмісних матеріалів, отриманих методом гетерогенного осадження. На підставі виявлених закономірностей розроблено спосіб синтезу дрібнодисперсного феруму(III) оксигідроксиду.

3. Експериментальні дослідження щодо вилучення сполук арсену та гуматів свідчать про те, що сорбційні матеріали, які мають фазу FeOOH характеризуються високою питомою адсорбцією до арсенат- та арсеніт-іонів

(близько 70 мг As/г), невеликим часом капілярного просочування (61,3-63,7 с) та вищою, ніж у інших синтезованих ферумвмісних матеріалів, сорбційною ефективністю відносно гуматів. Одержаний ферум(III) оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену різної природи (арсенати, арсеніти, арсеноароматичні та гумінові) у широкому діапазоні рН.

4. Додатково проведені випробування на реальних підземних та поверхневих водах дозволили встановити, що ферум(III) оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену та органічні речовини не тільки з модельних вод, а й з природних, дозволяючи досягнути нормативних вимог. На підставі цього розроблена та запропонована принципова схема очищення водних об'єктів природного походження від арсенатів.

5. Шляхом експериментального дослідження обґрунтовано використання мембранного методу вилучення відпрацьованого ферумвмісного сорбента, що дозволило розробити комбінований метод вилучення арсенатів з водного середовища «дрібнодисперсний адсорбент-мембрана» для очищення арсеновмісних вод різного складу та походження. Даний підхід дозволяє не тільки ефективно очищувати водні розчини від сполук арсену, гуматів та відпрацьованих сорбентів, а й захищувати мембрани від колоїдного фоулінгу через легке видалення шару відпрацьованого сорбенту зворотною промивкою, в результаті чого повністю відновлюється пропускна властивість мембрани, що перевірено на 10 циклах.

6. Розроблено принципову схему сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення, яка є економічно доцільною, екологічною та дозволить ефективно видаляти з води арсеновмісні полютанти різного генезису та гумати.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2016) Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми. Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 1(18), 13-22. (Фахове видання категорії «Б», Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.

2. **Litynska, M.**, Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017) Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes. J. Water Environ. Nanotechnol., 2(1), 1-8. (Іноземне видання, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.

3. **Litynska, M.**, Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017) Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Modern Environmental Science and Engineering, 3(1), 50-60. (Іноземне видання, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.

4. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017) Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating. Process Eng. J., 1(2), 68-72. (Іноземне видання, Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, написання статті.

5. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М., Петрус Н.В. (2019). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенату на ферум(III) оксидах і гідроксидах. Питання хімії та хімічної технології, 3, 22-29. (Фахове видання категорії «А», Scopus)

Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, написання статті.

6. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019) Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes. J. Ecol. Eng., 20(3), 77–84. (Іноземне видання, Scopus, Web of Science)

Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, створення ілюстративного матеріалу, написання статті.

7. **Litynska M.**, Gusak A., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Arsenic-containing wastes of water treatment: possible ways of utilization. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 2(25), 18-25. (Фахове видання категорії «Б», Index Copernicus)

Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, написання статті.

8. Astrelin I., **Litynska M.**, Sanginova O., Tolstopalova N., Mitchenko T., Arkhipova A. (2019). Water Utilities' Risk Assessment. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Physical and Cyber Safety in Critical Water Infrastructure, Sub-Series D: Information and Communication Security, 56, 106-112. (Іноземне видання, World Cat)

Особистий внесок здобувача – здійснення розрахунків, створення ілюстративного матеріалу, написання україномовної версії статті.

9. Патент України на корисну модель №123917. Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза (III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення: **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І.,

Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Заявл. 18.10.2017. Опубл. 12.13.2018. Бюл. №5.

Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження, пошук аналогів, написання патентної документації.

10. Патент України на корисну модель №133214, МПК B01J20/06, B01J20/20, B01J20/282. Спосіб синтезу допованого оксигідроксидом заліза (III) активованого вугілля для видалення сполук арсену з водного середовища: **Літинська М.І.**, Гусак А.В. Заявл. 29.10.2018. № u201810705. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6.

Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження, пошук аналогів, написання патентної документації.

11. **Літинська М.І.** (2015). Проблема очищення природних вод від сполук арсену. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю «Наукова Україна», Дніпропетровськ, 720-722.

12. **Літинська М.І.** (2015). Проблема видалення сполук арсену з природних вод. Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 110.

13. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод. Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 148.

14. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах. Збірка матеріалів Другої Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища», Рівне, 113-114.

15. **Litynska M.**, Astrelina I., Tolstopalova N. (2015). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 27-29.

16. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelina I. (2016). Neutralization of arsenic pollutants of natural waters by converting them into insoluble form. Proceedings of IWA Specialist Conference «Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges», Oslo, Norway, 435-437.

17. **Літинська М.І.**, Тихонюк О.Ю., Кирій С.О. (2016). Червоний шлам як сорбент очищення води від сполук арсену. Збірник тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 204-205.

18. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelina I. (2016). Removal of As (V) Compounds from the Aquatic Phase by Coagulation. Збірник матеріалів XIX

Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 140-141.

19. **Літинська М.І.** (2016). Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III). Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України., Київ, 46-47.

20. **Litynska M.** (2017). The effect of the drying mode on the selectivity of iron-containing. Хімія та сучасні технології. Збірник матеріалів VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 97-98.

21. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide. 5th International Water Forum «Water Resources and Climate». Minsk. Republic of Belarus, 59-62.

22. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Iron (III) oxyhydroxide and iron (III) oxide as adsorbents for arsenic (V) removal from water phase. Збірка матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 40-41.

23. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents. Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 35-36.

24. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2017). Characterization of iron-based fine particle adsorbents. Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies», Membrane Research Center of NaUKMA, Київ, 167-169.

25. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І. (2018). Спосіб моделювання колоїдного фоулінгу. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 156.

26. Гусак А.В., **Літинська М.І.** (2018). Вилучення сполук арсену з водного середовища за допомогою зернистих адсорбентів. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 157.

27. Гусак А.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Видалення арсено-ароматичних забрудників із водного середовища. Матеріали конференції Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 11.

28. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Запобігання колоїдного фоулінгу мікрофільтраційних мембран. Матеріали Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 21.

29. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2018). Adsorption of NOM by Heated Iron Oxide Particles (HIOP) at different pH. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 59-61.

30. **Литинская М.И.**, Антонюк Р.И., Толстопалова Н.М., Астрелин И.М. (2018). Синтез и использование оксигидроксида железа (III) в очистке природных и сточных вод. Материалы Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития», Душанбе, 96-101.

31. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2018). Influence of Synthesis Conditions on Particle Sizes for Precipitation of Ferric Oxyhydroxide. Book of abstracts of 2nd International conference of innovations in natural science and engineering, Kyiv, 200-201.

32. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Шляхи утилізації арсеновмісних відходів Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 159-161.

33. Петрус Н.В., **Літинська М.І.** (2018). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію As(V) із водного середовища. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 175.

34. Петрус Н.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Вплив хлорид-іонів на сорбційне вилучення As(V) з водного середовища. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 73-75.

35. **Litynska M.**, Antoniuk R. (2019). Influence of temperature on analytical signal in photometric determination of arsenate-ions. Материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», Минск, 169-171.

36. **Litynska M.** (2019). Problem of arsenic determination in natural water of Ukraine. Book of abstracts of II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists “Current Chemical Problems”, Vinnytsia, 13.

37. **Litynska M.**, Babakov O., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Ecological Assessment of Different Arsenic Removal Methods in Water Treatment. Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019», Київ, 301-305.

38. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Water Quality Problems in Carpathian Region. Матеріали Вісімнадцятої міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 198-199.

39. **Litynska M.**, Tarabaka V., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Adsorption properties of some ferric-based materials in the context of potentiometric titration. Proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference "Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects", Kyiv, 43-45.

40. **Litynska M.**, Sanginova O., Tolstopalova N., Obushenko T., Astrelin I. (2019). Water Crisis in Ukraine: the Situation and Possible Solutions. Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies, Colombo, Sri Lanka.

41. **Litynska M.**, Gusak A. (2020). Utilization of arsenic- containing wastes of water treatment by usage in concrete constructions. Збірка тез доповідей VIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 88.

42. Antoniuk R., **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2020). Treatment of natural water and wastewater from arsenic compounds of different genesis using fine dispersed iron-containing adsorbent. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 121.

АНОТАЦІЯ

Літинська М.І. Видалення сполук арсену та гуматів з водного середовища. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці та науковому обґрунтуванню методу для ефективного видалення сполук арсену різних ступенів окиснення та гуматів з природних вод.

В дисертації теоретично (на основі літературних даних та розрахунків) та експериментально (в результаті сорбційних досліджень) обґрунтовано вибір сполук феруму, як основного сорбуючого компоненту для видалення сполук арсену з водного середовища. Різними способами (гетерогенне осадження, гомогенне осадження, гідротермальний метод) синтезовано ряд ферумвмісних сорбційних матеріалів, серед яких порошкові, зернисті на основі активованого вугілля та суспензійні сорбенти.

Визначено, що використання комбінації «дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид/мембрана» дозволяє вилучати сполуки арсену з модельних та підземних вод до санітарних вимог за вихідних концентрацій арсену 500-16733 мкг/дм³ та відділяти відпрацьований дрібнодисперсний ферумвмісний сорбент від води і захищає мембрани від засмічування.

Ключові слова: гумати, сорбційно-мембранний метод очищення, сполуки арсену, суспензійні адсорбенти, ферумвмісні сорбційні матеріали.

АННОТАЦИЯ

Литинская М.И. Удаление соединений мышьяка и гуматов из водной среды. – На правах рукописи.

Диссертация на присвоение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 – технология водоочистки. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», МОН Украины, Киев, 2021.

Диссертационная работа посвящена разработке и научному обоснованию метода для эффективного удаления соединений мышьяка различных степеней окисления и гуматов из природных вод.

В диссертации теоретически (на основе литературных данных и расчетов) и экспериментально (в результате сорбционных исследований) обоснован выбор соединений железа, как основного сорбируемого компонента для удаления соединений мышьяка из водной среды. Различными способами (гетерогенное осаждения, гомогенное осаждение, гидротермальный метод) синтезирован ряд железосодержащих сорбционных материалов, среди которых порошковые, зернистые на основе активированного угля и суспензионные сорбенты.

Определено, что использование комбинации «мелкодисперсный железа(III) оксигидроксид/мембрана» позволяет удалять соединения мышьяка из модельных и подземных вод до достижения санитарных требований при исходных концентрациях мышьяка 500-16733 мкг/дм³ и отделять отработанный мелкодисперсный железосодержащий сорбент от воды и защищает мембраны от засорения.

Ключевые слова: гуматы, сорбционно-мембранный метод очистки, соединения мышьяка, суспензионные адсорбенты, железосодержащие сорбционные материалы.

ANNOTATION

Litynska M.I. Removal of arsenic compounds and humates from the aqueous medium. – The manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical sciences degree by the specialty 05.17.21 – technology of water purification. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the development and scientific substantiation of the method for effective removal of arsenic compounds of different oxidation states and humates from natural waters.

The thesis theoretically (on the basis of literature data and calculations) and experimentally (as a result of sorption research) substantiates the choice of iron

compounds as the main sorbent component for the removal of arsenic compounds from the aqueous medium. It is established that aluminum compounds should not be used for dearsenication due to their low sorption efficiency.

It has been experimentally confirmed that the adsorption of arsenate ions on iron-containing sorption materials corresponds to the pseudo-second order of the reaction. The effect of foreign ions on the adsorption of arsenate ions on FSM was studied and it was found that chloride ions interfere the least with the adsorption of arsenate, and hydrocarbonate ions interfere the most. The effect of sulfates and chlorides is almost independent of pH (change in purification efficiency within 3%), while the effect of hydrocarbonate ions present depends very much on the pH of the medium (in the case of FeOOH the efficiency of arsenic removal decreases by 31% from 6.0 to 8.0), which can be explained by the carbon dioxide balance in solution and the formation of insoluble carbonates on the surface of the sorbent.

A number of iron-containing sorption materials were synthesized by various methods (heterogeneous precipitation, homogeneous precipitation, hydrothermal method), including powder, granular on the basis of activated carbon and suspension sorbents.

It is shown that when using the method of heterogeneous precipitation, the type of precipitator and heat treatment conditions lead to different phase compositions of iron-containing sorbents, namely Fe_2O_3 , FeOOH and amorphous hydroxide phase. The method of homogeneous precipitation allows to obtain fine iron (III) oxyhydroxide, the suspension of which is stable for a long time. Based on the identified patterns, a method for the synthesis of fine iron(III) oxyhydroxide was developed.

The choice of rational conditions for the synthesis of iron-containing sorption material was made on the basis of the results of sorption experiments (in relation to arsenic and humate compounds), capillary suction time test, microscopy and X-ray studies.

New patterns of removal of arsenic-containing compounds and humates by iron(III) oxyhydroxide (FeOOH) from both model and natural waters will allow to develop effective schemes for removal of arsenic compounds of different origin (arsenates, arsenites, arseno-aromatic and humic compounds) in the wide pH range.

Tests on real groundwater and surface water have shown that the selected iron(III) oxyhydroxide effectively removes arsenic compounds and organic matter not only from model waters but also from natural ones, allowing to achieve regulatory requirements.

It is shown that usage of the combination "fine iron(III) oxyhydroxide/membrane" is effective not only for the removal of arsenic compounds

(both arsenate and arsenite ions) from the aqueous medium, but also for the removal of spent fine particle iron-based adsorbent and prevention of membrane fouling.

On the basis of the conducted researches the basic water treatment scheme of arsenic compounds removal is developed and offered.

Key words: arsenic compounds, humates, sorption-membrane method of purification, suspension adsorbents, iron-containing sorption materials.